

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194648

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	K E T		C 0 8 L 23/10	K E T
C 0 8 K 3/24	K E D		C 0 8 K 3/24	K E D
5/15			5/15	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-293972

(22) 出願日 平成8年(1996)11月6日

(31) 優先権主張番号 特願平7-295741

(32) 優先日 平7(1995)11月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 玉野 洋二

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト  
クヤマ内

(72) 発明者 平中 晋吾

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト  
クヤマ内

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、配合される透明化剤の熱水への溶出が改善され、透明性とのバランスが良好なポリプロピレン組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】(a) ポリプロピレン

100重量部

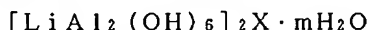
(b) ジベンジリデンソルビトール50~94重量%、モノ(P-アルキル)ジベンジリデンソルビトール、好適にはモノ(P-メチル)ジベンジリデンソルビトール5~49重量%及びビス(P-アルキルベンジリデン)ソルビトール、好適にはビス(P-メチルベンジリデン)ソルビトール1~10重量%からなるジベンジリデンソルビトール系透明化剤0.05~1重量部からなるポリプロピレン組成物。

## 【特許請求の範囲】

- 【請求項1】(a) ポリプロピレン 100重量部  
 (b) ジベンジリデンソルビトール50～94重量%、モノ(P-アルキル)ジベンジリデンソルビトール5～49重量%及びビス(P-アルキルベンジリデン)ソルビトール1～10重量%からなるジベンジリデンソルビトール系透明化剤 0.05～1重量部

からなるポリプロピレン組成物。

【請求項2】さらに、(a) ポリプロピレン100重量部に対し、(c) 下記式



(但し、式中XはCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、またはHPO<sub>4</sub>を示し、mは0～3の数である)で示されるリチウムとアルミニウムの複合水酸化物塩0.01～1重量部が配合されてなる請求項1記載のポリプロピレン組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン組成物に関する。詳しくは、配合される透明化剤の熱水への溶出が改善され、且つ透明性の良好なポリプロピレン組成物に関し、医療用部品、食品容器、食品包装材、医薬品容器、特に注射器などの用途に好適なポリプロピレン組成物を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレンは、各種の広い分野に用いられており、特に日用雑貨用、食品容器用あるいはディスプレイ用注射器や輸液容器材として有効に用いられている。結晶性樹脂であるポリプロピレンの透明性の向上を計るため透明化剤などを配合する事が一般に知られており、従来からジベンジリデンソルビトール、ビス(P-メチルジベンジリデン)ソルビトールなどのジベンジリデンソルビトール系化合物などが用いられていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】特に、ディスプレイ\*

- (a) ポリプロピレン 100重量部  
 (b) ジベンジリデンソルビトール50～94重量%、モノ(P-アルキル)ジベンジリデンソルビトール5～49重量%及びビス(P-アルキルベンジリデン)ソルビトール1～10重量%からなるジベンジリデンソルビトール系透明化剤 0.05～1重量部

からなるポリプロピレン組成物である。

【0008】本発明においてポリプロピレンは、公知のものが特に制限されることなく使用される。具体的には、チーグラー型触媒重合によって得られるプロピレン単独重合体、または、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィン、例えば、エチレン、1-ブテンなどの炭素数1～8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を用いられる。ここで、 $\alpha$ -オレフィンの量は、本発明の効果を損なわない範囲であり、50重量%以下、好ましくは7重量%以下であることが好ましい。また、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンの共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体\*

\*ル注射器では、透明性の改善のため、ポリプロピレンにアルキル置換タイプのソルビトール系透明化剤であるモノ(P-メチル)ジベンジリデンソルビトール、ビス(P-メチルベンジリデン)ソルビトールなどを配合した場合、オートクレーブ処理において熱水中に透明化剤が溶出する欠点があった。また、熱水中への透明化剤の溶出が比較的少ない化合物であるジベンジリデンソルビトールを配合した場合は、置換タイプのソルビトール系透明化剤に比べて透明性が劣る欠点があった。

【0004】こうしたことから、これらの透明化剤の熱水への溶出を防止する方法として、アルキル乳酸金属塩、又は乳酸金属塩と併用する方法(特開昭59-213747号公報、特開昭61-91237号公報、特開平1-79241号公報、特開平1-118556号公報)などが提案されている。しかし、これらの金属塩を配合した場合にも、溶出防止効果は十分満足できるものではなく、透明化剤の熱水への溶出防止をさらに向上させることが望まれていた。

【0005】従って、本発明の目的は、配合される透明化剤の熱水への溶出が改善され、且つ透明性の良好なポリプロピレン組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、上記の課題に鑑み、鋭意研究を続けてきた。その結果、ポリプロピレンに、ジベンジリデンソルビトール系化合物の特定な3種を配合することにより、上記の課題が解決できることを見だし本発明を提案するに至った。

【0007】即ち、本発明は、

40※体、及びグラフト重合体のいずれでもよい。成形品の透明性の良好さを勘案すれば、本発明においてポリプロピレンは、プロピレンの単独重合体またはプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体であるのが好適である。

【0009】さらに、本発明においてポリプロピレンは、他の $\alpha$ -オレフィン重合体、例えばエチレン、1-ブテンなどの炭素数1～8の他の $\alpha$ -オレフィン単独重合体、あるいはこれらの他の $\alpha$ -オレフィン同士の共重合体との混合物を用いても良い。混合量は、本発明の効果を損なわない範囲であり、一般にポリプロピレン10

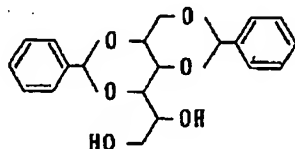
0重量部に対し、混合する他の $\alpha$ -オレフィン重合体が20重量部以下であるのが好ましい。なお、これらのポリプロピレンは、重合タイプ或いは有機過酸化物を用いる解重合タイプのいずれでも良い。また、この組成物を得る際に、該添加剤成分と有機過酸化物を配合して、所望のメルトフローレートとなすこともできる。

【0010】次に、本発明では、ジベンジリデンソルビトール系透明化剤として、以下の3種のジベンジリデンソルビトール系化合物を併用する。

【0011】①ジベンジリデンソルビトール

【0012】

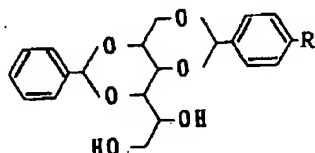
【化1】



【0013】②モノ（P-アルキル）ジベンジリデンソルビトール

【0014】

【化2】

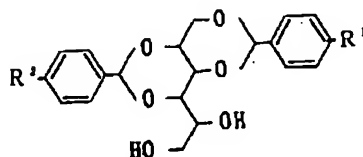


【0015】（但し、Rはアルキル基である）

③ビス（P-アルキルベンジリデン）ソルビトール

【0016】

【化3】



【0017】（但し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同種または異種のアルキル基である）

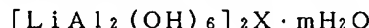
ここで、上記モノ（P-アルキル）ジベンジリデンソルビトール及びビス（P-アルキルベンジリデン）ソルビトールにおいて、アルキル基は、特に制限されるものではないが、通常、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～5のアルキル基が好ましい。特にメチル基を用いるのが好適である。従って、本発明は、ジベンジリデンソルビトール、モノ（P-メチル）ジベンジリデンソルビトール、ビス（P-メチルベンジリデン）ソルビトールからなるものを用いるのが最も好ましい。

【0018】本発明で使用する上記3種のジベンジリ

ンソルビトール系化合物における、それぞれの配合比は、まず、ジベンジリデンソルビトールの配合量が50～94重量%、好ましくは60～88重量%である。即ち、この配合量が50重量%未満では十分な透明化剤の熱水への溶出防止効果が得られず、逆に94重量%を越えると透明性が充分でなくなるので好ましくない。また、モノ（P-アルキル）ジベンジリデンソルビトールの配合量は、5～49重量%、好ましくは10～38重量%である。即ち、この配合量が5重量%未満では十分な透明性が得られず、また49重量%を越えると透明化剤の熱水への溶出防止効果が充分でなくなるので好ましくない。さらに、ビス（P-アルキルベンジリデン）ソルビトールの配合量は、1～10重量%、好ましくは2～8重量%である。即ち、この配合量が1重量%未満では十分な透明性が得られず、また、10重量%を越えると透明化剤の熱水への溶出防止効果が充分でなくなるので好ましくない。なお、これらの3種のジベンジリデンソルビトール系化合物の合計量は、100重量%を越えないものとする。

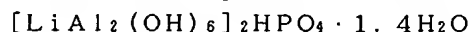
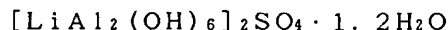
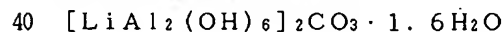
20 【0019】本発明において、上記ジベンジリデンソルビトール系透明化剤のポリプロピレンへの配合量は、前記3種の合計量が、ポリプロピレン100重量部に対して0.05～1重量部、好ましくは0.05～0.7重量部、さらに好ましくは0.1～0.5重量部である。即ち、この配合量が0.05重量部未満では十分な透明性は得られず、また、1重量部を越える混合量の場合は、逆に透明性を損ない、また熱水への溶出防止効果が充分得られないため好ましくない。

30 【0020】本発明では、ジベンジリデンソルビトール系透明化剤の他に、さらに、下記式



（但し、式中XはCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、またはHPO<sub>4</sub>を示し、mは0～3の数である）で示されるリチウムとアルミニウムの複合水酸化物塩を配合させるのが好ましい。それにより、得られるポリプロピレン組成物は、透明性が一層優れるものになる他、透明化剤の熱水への溶出防止もより改善される。

【0021】これらのリチウムとアルミニウムの複合水酸化物塩を具体的に例示すると、



などを挙げることができる。このうち、前二者を用いるのが特に好ましい。

【0022】上記リチウムとアルミニウムの複合水酸化物塩の配合量は、ポリプロピレン100重量部に対して0.01～1重量部、好ましくは0.03～0.5重量部であるのが好適である。この配合量において、透明性と透明化剤の熱水への溶出防止効果が顕著に発揮される。

【0023】本発明の組成物には、その他、必要に応じて他の添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、中和剤、分散剤、結晶化促進剤、難燃剤、金属不活性化剤、充填剤、顔料、その他耐熱安定剤が配合されてもよい。

【0024】本発明において、上記各成分の配合は、樹脂の混合で行われている通常の方法を何等制限なく採用することができる。例えば、パウダーまたはペレット状のポリプロピレン成分に、ジベンジリデンソルビトール系透明化剤の各成分及び必要に応じてリチウムとアルミニウムの複合水酸化物塩等を添加し、タンブラーやヘンシェルミキサー等にて混合した後、押出機にて熔融混練しペレット等にする方法が好適である。また、各成分の添加順序は、特に制限はなく、上記方法と異なる順序で各成分を混合してもよい。無論、各ジベンジリデンソルビトール系化合物は、それぞれを予め配合してからポリプロピレンに混合しても良いし、各々を別々にポリプロピレンに配合させ混合しても良い。さらに、各成分を高濃度に濃縮配合した、マスターバッチをつくり、混合使用することもできる。

【0025】本発明において、上記のポリプロピレン組成物は、医療用部品、食品容器、食品包装材、医薬品容器などの用途に制限なく有用に使用される。好適には医\*

#### 1. ポリプロピレン

A: エチレン-プロピレンランダム共重合体

(エチレン含有量: 2重量%、メルトフローレート: 20g/10min)

B: プロピレン単独重合体

(メルトフローレート: 20g/10min)

#### 2. ジベンジリデンソルビトール系化合物成分

B1: ジベンジリデンソルビトール

: デノン YK1 (商品名; 丸菱油化製)

B2: モノ (P-メチル) ジベンジリデンソルビトール

B3: ビス (P-メチルベンジリデン) ソルビトール

: ゲルオール MD (商品名; 新日本理化学製)

B4: モノ (P-エチル) ジベンジリデンソルビトール

B5: ビス (P-エチルベンジリデン) ソルビトール

: NC-4 (商品名; 三井東圧化学製)

#### 3. その他の成分

E1:  $[LiAl_2(OH)_6]_2CO_3 \cdot 1.6H_2O$

: MIZUKALAC (商品名; 水澤化学工業製)

E2:  $[LiAl_2(OH)_6]_2SO_4 \cdot 1.2H_2O$

#### 実施例1~6、比較例1~5

ポリプロピレン組成物の調製、試験用試料の作成並びに該試験用試料を用いた効果の試験方法は以下のようにして行った。得られた透明化剤の溶出防止効果、透明性測定結果を表1に示した。

#### 【0029】(1) 予備混合

ポリプロピレンとしてAのものをを用いその100重量部に対して、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト: 0.08重量部、及び表1に示した各種※50

\* 療用部品、特に、注射器に成形して用いるのが好ましい。即ち、注射器は、殺菌時のオートクレーブ処理により、熱水に透明化剤が溶出する問題が特に顕著に発生するため、かかる透明化剤の溶出防止に極めて効果的な本発明のポリプロピレン組成物を該注射器の成形材料とすることは、安全衛生面などからより効果的である。また、高い透明性を有する本発明のポリプロピレン組成物によれば、注射器使用時の薬液の透視性にも優れ有用である。

#### 【0026】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、ポリプロピレンに、ジベンジリデンソルビトール系化合物の特定な3種からなる透明化剤を配合することにより、該透明化剤の熱水への溶出が防止され、且つ透明性の極めて良好なポリプロピレン組成物を得ることができる。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明をさらに明確に説明するため、以下に実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中に用いたポリプロピレン、添加剤及びそれらの記号は下記の通りである。

#### 【0028】

※成分を配合し、ヘンシェルミキサーで予備混合した。

#### 【0030】(2) ペレット化

上記混合物を50mmφ押出機(フルフライトタイプスクリュウ、シリンダー: L/D=28、ベント付き)を用い、樹脂温度230℃でペレット化した。

#### 【0031】(3) 効果試験

##### (イ) 溶出防止効果

上記ペレットを用いて、射出成形(成型機: 50トン射出成型機、シリンダー温度: 230℃、金型温度: 30

℃)することにより、容量が10ml(直径15mm、長さ90mm)の注射器を製造した。次いで、該注射器を5mm角サイズに裁断した30g分を300mlの蒸留水を入れたガラス瓶中に入れ、オートクレーブで121℃-1時間処理を行い、試験液を放冷後に、該試験液中に白いゲル状のジベンジリデンソルビトール系化合物の溶出物が認められないかを目視により確認した。そして、さらに、試験液を濾過してゲル状物を採取してその重量を測定した後、その赤外吸収スペクトルを測定し、\*

表1

	ポリプロピレン重量部	配合成分 重量部	溶出物 (溶出量 mg)	透明性 (%)
実施例1	A:100	B1:0.20 B2:0.09 B3:0.01 E1:0.05	認めず (3)	10
" 2	A:100	B1:0.25 B2:0.10 B3:0.01 E1:0.05	認めず (3)	9
" 3	A:100	B1:0.30 B2:0.05 B3:0.01 E1:0.05	認めず (4)	9
" 4	A:100	B1:0.30 B2:0.10 B3:0.02 E1:0.05	認めず (5)	8
" 5	A:100	B1:0.30 B4:0.10 B5:0.01 E1:0.05	認めず (5)	10
" 6	A:100	B1:0.20 B2:0.09 B3:0.01 E2:0.05	認めず (3)	10
比較例1	A:100	B2:0.20 E1:0.05	認める (11)	12
" 2	A:100	B3:0.20 E1:0.05	認める (20)	10
" 3	A:100	B1:0.20 E1:0.05	認めず (3)	17
" 4	A:100	B2:0.09 E1:0.05	認めず (3)	40
" 5	A:100	B3:0.01 E1:0.05	認めず (3)	56

【0034】実施例7、比較例6、7

実施例1においてポリプロピレンとしてBのものをを用い、その100重量部に対して、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスファイト:0.08重量部、及び表2に示した各種成分を配合して用いる以外は同様※

表2

	ポリプロピレン重量部	配合成分 重量部	溶出物 (溶出量 mg)	透明性 (%)
実施例7	B:100	B1:0.30 B2:0.10 B3:0.02 E1:0.05	認めず (4)	19
比較例6	B:100	B3:0.20 E1:0.05	認める (20)	25
" 7	B:100	B1:0.30 E1:0.05	認めず (5)	35

\*このものがジベンジリデンソルビトール系化合物の溶出物であることを確認した。

【0032】(ロ) 透明性

上記ペレットを射出成形(シリンダー温度:230℃、金型温度:40℃)した試験用試料(厚み1mm t)のヘイズを、JIS K7105に準拠して測定した。

【0033】

【表1】

※に実施した。溶出防止効果、透明性の測定結果を表2に示した。

【0035】

【表2】